

C07c 51/46

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 37767

Kl. 12 o, 12

Les Usines de Melle

Paryż, Francja

Sposób azeotropowego odwadniania wodnego kwasu octowego lub mieszanin kwasu octowego, jego bezwodnika i wody

Udzielono patentu z mocą od dnia 13 października 1953 r.

Pierwszeństwo: 5 stycznia 1953 r. (Francja)

Znane jest stosowanie lekkich estrów, np. octanu etylowego, jako składników rozdzielających przy odwadnianiu za pomocą destylacji wodnego kwasu octowego lub mieszanin kwasu octowego, bezwodnika octowego i wody.

Wiadomo również, że te składniki rozdzielające, a zwłaszcza octan etylowy, wykazują tę niedogodność, że rozpuszczają stosunkowo znaczną ilość wody, toteż warstwa składnika rozdzielającego zdekantowana z mieszaniny azeotropowej zawiera nie dającą się pominąć ilość wody pochłoniętej, którą zawraca się bez potrzeby do kolumny odwadniającej. Nadto obecność lekkich zanieczyszczeń bardzo łatwo rozpuszczalnych w wodzie, takich jak aldehyd octowy, aceton i octan metylowy, znajdujących się zawsze w niektórych przemysłowych roztworach octowych i w produktach pirolizy kwasu octowego, przyczynia się do zwiększenia rozpuszczalności estru w wodzie i przeszkadza

wskutek tego w normalnej dekantacji mieszaniny azeotropowej tak, że odwadnianie szybko staje się niemożliwe.

W patencie francuskim nr 856542 opisano sposób, który zapobiega tym niedogodnościom. Polega on na zastosowaniu przy odwadnianiu, oprócz samego estru, ciekłego pomocniczego składnika rozdzielającego, bardzo słabo rozpuszczalnego w wodzie, np. węglowodoru (odpowiednia benzyna lub cykloheksan), dobraneo tak, aby tworzył z wodą azeotrop lotniejszy od azeotropu utworzonego z estru i wody. Ten pomocniczy składnik rozdzielający stosowany jest w takiej ilości, aby działał wyłącznie na półkach górnych kolumny odwadniającej i w dekantatorze, podczas gdy ester sam działa w strefie pośredniej zawartej pomiędzy zasilaniem i półkami z ładunkiem węglowodoru i zapobiega w ten sposób wznoszeniu się kwasu octowego ku wierzchołkowi kolumny.

Sposób ten jest skuteczny o ile mieszanina odwadniania zawiera tylko małą ilość aldehydu octowego i acetonu, jak to ma miejsce na przykład w przypadku otrzymywanych przez pirolizę kwasu octowego pod normalnym ciśnieniem. W rezultacie na skutek małej ilości tych rozpuszczalnych zanieczyszczeń ich skłonność wytwarzania mieszaniny jednorodnej praktycznie zostaje usunięta dzięki nierozpuszczalności węglowodoru tak, że dekantacja odbywa się zawsze bez trudności, a zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie zostają usunięte z warstwą wodną.

Natomiast jeżeli w mieszaninie odwadnianej ilość aldehydu octowego i innych zanieczyszczeń lotnych, rozpuszczalnych jest znaczna, co ma miejsce zwłaszcza w mieszaninach bezwodnik — kwas — woda, powstających w wyniku utleniania aldehydu octowego tlenem lub powietrzem, sposób powyżej opisany staje się praktycznie niewykonalny. W rzeczywistości, pomimo obecności nierozpuszczalnych węglowodorów, aldehyd octowy przedostający się do mieszaniny azetropowej w znacznych ilościach wywołuje tworzenie się mieszaniny jednorodnej i dekantacja odbywa się z trudnością lub też staje się niemożliwą.

Wynalazek ma na celu usunięcie powyższych niedogodności. Dotyczy on sposobu zapewniającego we wszystkich przypadkach łatwą dekantację, nawet jeżeli chodzi o przerabianie mieszanin zawierających znaczne ilości lotnych zanieczyszczeń rozpuszczalnych.

Zasadniczą cechą wynalazku jest to, że destylację prowadzi się poza strefą, przeznaczoną dotąd do działania pomocniczego składnika rozdzielnego, przy czym u wierzchołka tej strefy pozostawia się dla zawracanej cieczy strefę niezakłóconą, przeznaczoną do przepływu cieczy, bez bełkotania, przez wznoszące się pary, w celu oddzielenia się dolnej warstwy wodnej, którą odciąga się w sposób ciągły tak, że tylko warstwa górna podlega zawracaniu.

Strefę niezakłóconą można utworzyć w sposób bardzo prosty za pomocą półki-dekantera, znanego typu, przy czym nad samą półką-dekanterem znajduje się pewna liczba zwykłych półek destylacyjnych przeznaczonych do oddzielania lotnych zanieczyszczeń.

W praktyce liczba tych dodatkowych zwykłych półek razem z półką-dekanterem w dotychczas stosowanych kolumnach odwadniających powinna wynosić co najmniej 4, tak, aby liczba

półek dodanych włącznie z półką-dekanterem była co najmniej tego samego rzędu co liczba półek przeznaczonych do działania pomocniczego składnika rozdzielnego.

Dzięki stosowaniu wynalazku, zawartość aldehydu octowego (i innych lotnych zanieczyszczeń) w warstwie wodnej azetropu dekantowanego pozostaje stale niska, poniżej 2%; w tych warunkach przebieg dekantacji nie jest zakłócony i odwadnianie odbywa się przy zachowaniu największej oszczędności.

W celu utrzymania równej destylacji potrzebne jest oczywiście usuwanie z aparatu aldehydu octowego z taką samą szybkością z jaką jest on tam wprowadzany.

O ile strefa destylacji dodatkowej nad półką-dekanterem jest wystarczająco wysoka, to można otrzymać lotne zanieczyszczenia u wierzchołka tej strefy po skropleniu, co pozwala na całkowite usunięcie ich bez straty składnika rozdzielnego.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na odciąganiu za pomocą deflegmacji ze szczytu kolumny, podwyższonej tylko o niewielką liczbę półek, mieszanych par, stanowiących mieszaninę aldehydu octowego i azetropu węglowodor — (ester) — woda, przy czym pary te przepuszcza się przez dołączoną małą kolumnikę w celu wydzielenia czystego aldehydu octowego.

Ten ostatni układ jest szczególnie korzystny. Istotnie w pierwszym przypadku trzeba umieścić ponad kolumną odwadniającą znaczną liczbę półek, a skraplacz musi posiadać duże wymiary, aby był w stanie zaabsorbować całe ciepło, dostarczane u podstawy kolumny odwadniającej, a które jest przenoszane przez pary o niskim punkcie rosy (21°C). W układzie drugim odwrotnie, kolumna do odzyskiwania aldehydu octowego i jej skraplacz, mogą posiadać małe wymiary, tym bardziej, że mogą działać pod ciśnieniem; jest to niemożliwe w pierwszej odmianie, w której należy unikać podwyższenia temperatury, które miałyby miejsce na skutek zwiększenia ciśnienia i które przyspieszyłoby hydroлизę bezwodnika octowego.

Aczkolwiek w sposobie tym jest mowa przede wszystkim o aldehydzie octowym, stanowiącym w rzeczywistości największe zanieczyszczenie mieszanin przemysłowych, rozumiemy się, że wynalazek daje się również stosować do usuwania wszelkiego rodzaju substancji rozpuszczalnych w wodzie, o temperaturze wrzenia znacznie niższej od temperatury wrzenia mieszaniny

azeotropowej węglowodorów — (ester) — woda, które znajdując się w znacznej ilości w mieszaninie odwadnianej, doprowadzałyby do zmniejszenia skuteczności odwadniania ułatwiającej wzajemną rozpuszczalność dwóch warstw; ma to miejsce zwłaszcza w przypadku acetonu, octanu metalowego itp. Te różne substancje zawarte są na ogół razem z aldehydem octowym w mieszaninach powstałych w wyniku pirolizy kwasu octowego, a przede wszystkim w wyniku utleniania aldehydu octowego. Wynalazek pozwala na usunięcie ich wszystkich razem w sposób bardzo skuteczny.

Przytoczony niżej przykład, z uwzględnieniem załączonego schematycznego rysunku, wyjaśnia sposób wykonywania wynalazku.

Przykład. 100 kg mieszaniny otrzymanej przez bezpośrednie utlenianie aldehydu octowego i posiadającej następujący skład:

bezwodnika octowego	57%
kwasu octowego	20%
wody	10,2%
aldehydu octowego	12,5%
octanu metylowego	0,3%

wprowadza się w ciągu godziny do kolumny destylacyjnej z ładunkiem octanu etylowego i cykloheksanu.

Podając mieszaninę obróbce według sposobu, opisanego w przytoczonym powyżej patencie francuskim nr 856542 można stwierdzić, że rozdzielanie się kondensatu na warstwy ustaje szybko. W istocie stężenia aldehydu octowego w stosunku do wody w mieszaninie zasilającej wynosi około 55%. Trzeba by więc, chcąc usuwać te zanieczyszczenia z aparatu z tą samą szybkością, z jaką są do niego doprowadzane, aby dolna warstwa w dekanterze zawierała również 55% aldehydu octowego. Otóż mieszanina stanie się dokładnie jednorodna zanim to stężenie zostanie osiągnięte.

Jeżeli odwrotnie, według wynalazku, zastosować aparat przedstawiony schematycznie na fig. 1, w którym strefa destylacyjna dodatkowa 1 zawiera 15 pólki z kołpaczkami, to warstwa dolna otrzymana na półce-dekanterze 2 zawiera tylko 2% aldehydu octowego. Przewodem 3 usuwa się 0,2 kg aldehydu octowego w warstwie wodnej. Pozostałość, a mianowicie 12,3 kg i 0,3 kg octanu metylowego odciąga się razem u wierzchołka kolumny przewodem 4 po skropleniu w skraplaczu 5.

Można również stosować z korzyścią aparat

przedstawiony na fig. 2; w tym przypadku strefa destylacji dodatkowej 1, zawiera tylko 4 półki. Z półki dekantera 2 odciąga się przewodem 3 ilość warstwy wodnej odpowiadającą zasilaniu, co pozwala na usunięcie 0,2 kg/godz. aldehydu octowego. Z drugiej strony reguluje się dopływ cieczy oziębiającej do skraplacza 5 w taki sposób, aby przewodem 4 przedostawało się 27 kg/godz. par zawierających resztę aldehydu octowego (12,3 kg) i 0,3 kg octanu metylowego, zmieszanych z azeotropem octan etylowy-cykloheksan-woda. Pary te dostają się do małej przyłączonej kolumnki 6, u wierzchołka której odciąga się zanieczyszczenia przewodem 7 po skropleniu w skraplaczu 8, podczas gdy ester, cykloheksan i woda wracają przewodem 9 do kolumny głównej.

Jak podano powyżej można zastosować nadciśnienie, np. do 1 kg/cm² w kolumnie 6 i skraplaczu 8, w celu ułatwienia skropleniu par lotnych zanieczyszczeń, zwłaszcza aldehydu octowego, uchodzącego z kolumnki.

Przewodem 10, u podstawy kolumny głównej odbiera się produkt odwodniony (kwas octowy lub mieszanina kwasu i bezwodnika) całkowicie wolny od składnika rozdzielającego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób azeotropowego odwadniania wodnego kwasu octowego lub mieszanin kwasu octowego, jego bezwodnika i wody, zawierających zanieczyszczenia lotne, przez destylację mieszanin przy użyciu głównego składnika rozdzielającego i składnika rozdzielającego pomocniczego, dającego z wodą azeotrop lotniejszy od azeotropu utworzonego ze składnika rozdzielającego głównego i wody tak, aby strefa działania pomocniczego składnika rozdzielającego znajdowała się ponad strefą działania składnika rozdzielającego głównego, znamienny tym, że destylację przeprowadza się poza strefą przeznaczoną do działania składnika rozdzielającego pomocniczego, przy czym w górnym końcu tej strefy pozostawia się dla zawracanej cieczy strefę niezakłóconą, przeznaczoną do przepływu cieczy bez belkotania przez wznoszące się pary, w celu oddzielenia się dolnej warstwy wodnej, która odciąga się tak, że tylko warstwa górna podlega zawracaniu, przy czym destylację przeprowadza się poza strefą niezakłóconą w celu oddzielenia lotnych zanieczyszczeń.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że strefę niezakłóconą tworzy się za pomocą znanej półki-dekantera, nad którą umieszcza się co najmniej 4 zwykłe półki.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że destylację prowadzi się poza strefą niezakłóconą w części dodatkowej wystarczająco wysokiej, aby można było po skropleniu par zbieranych w górnej części odciągnąć w stanie ciekłym większą część zanieczyszczeń, wolnych od składników rozdzielających.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że destylację prowadzi się poza strefą niezakłóconą w części dodatkowej stosunkowo

krótkiej w ten sposób, aby pary u jej wierzchołka zawierały jeszcze składniki rozdzielające i wodę, przy czym poddaje się te pary deflegmacji w celu skroplenia ich części, która zawraca się do wierzchołka części dodatkowej, a resztę par destyluje się tak, aby zgromadzić w przedgonie zanieczyszczenia wolne od wody i składnika rozdzielającego, a w niedogonie ciecz, którą doprowadza się do cieczy pochodzącej z deflegmacji.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

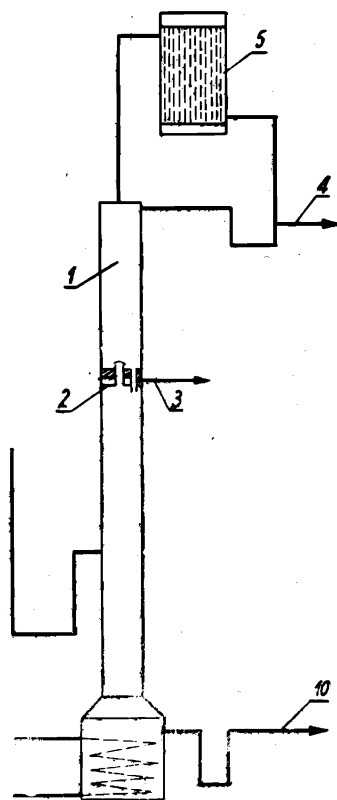


Fig. 1.

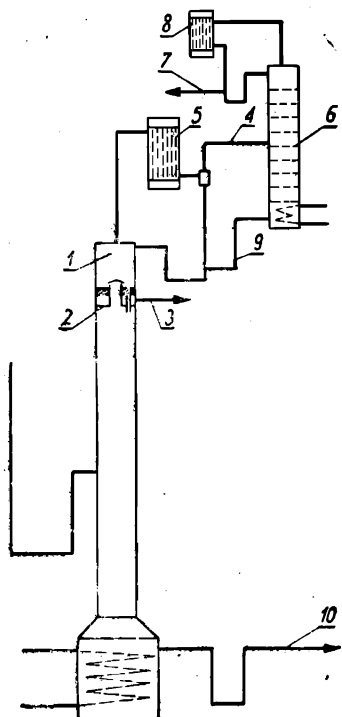


Fig. 2.